

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
15 mars 2001 (15.03.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/18095 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C08J 3/03

Lyon (FR). MAZE, Hervé [FR/FR]; 49, rue Franklin,  
F-69002 Lyon (FR). MERCIER, Jean-Michel [FR/FR];  
2, résidence Plein Sud, F-94320 Thiais (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/02338

(22) Date de dépôt international: 18 août 2000 (18.08.2000)

(74) Mandataire: TROLLIET, Maurice; Rhodia Services,  
Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches  
de Lyon, BP 62, F-69192 Saint-Fons (FR).

(25) Langue de dépôt: français

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:  
99/11091 3 septembre 1999 (03.09.1999) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): RHO-  
DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408  
Courbevoie (FR).

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): DURAND,  
Nicolas [FR/FR]; 22, montée St-Barthélémy, F-69001

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR EMULSIFYING HEAT-SENSITIVE SILICONE EMULSION WITHOUT GRINDING

(54) Titre: PROCEDE D'EMULSIFICATION SANS BROUAGE DE SILICONES THERMOSENSIBLES

(57) Abstract: The invention concerns a method for emulsifying, without grinding, a silicone in water in the presence of a surfactant, at a temperature less than 60 °C and under shearing at less than 100 s<sup>-1</sup>, comprising steps which consist in: a) preparing a primary oil-in-water emulsion including said surfactant and said silicone under shearing at less than 100 s<sup>-1</sup> by adding an aqueous phase to an oily phase comprising said silicone, the proportion of oily phase in the primary emulsion being less than the maximum proportion p<sub>max</sub> above which the addition of the aqueous phase to the oily phase does not enable the preparation of an oil-in-water emulsion, and the weight ratio of surfactant to water in the primary emulsion being such that a mixture in the same ratio of water and surfactant leads to a controlled phase excluding an inverse phase; b) enriching the resulting emulsion with an enriching oily phase comprising said silicone by mixing, under shearing at less than 100 s<sup>-1</sup>, said enriching oily phase, the amount of enriching oily phase being less than the maximum amount above which the addition of said emulsion to said oily phase does not enable the preparation of an oil-in-water emulsion, whereby an oil-in-water emulsion is obtained; and c) if required, repeat one or several times the operation at step b) until the desired concentration in surfactant and/or silicone in the final emulsion is obtained and/or until the desired particle size distribution is obtained.

(57) Abrégé: La présente invention concerne un procédé d'émulsification, sans broyage, d'un silicone dans l'eau en présence d'un tensioactif, à une température inférieure à 60° C et sous un cisaillement inférieur à 100 s<sup>-1</sup>, comprenant les étapes consistant à: a) préparer une émulsion primaire de type huile dans eau comprenant ledit tensioactif et ledit silicone sous un cisaillement inférieur à 100 s<sup>-1</sup> par addition d'une phase aqueuse à une phase huileuse comprenant ledit silicone, la proportion de phase huileuse dans l'émulsion primaire étant inférieure à la proportion maximale p<sub>max</sub> au-dessus de laquelle l'addition de la phase aqueuse à la phase huileuse ne permet pas la préparation d'une émulsion de type huile dans eau, et le rapport pondéral du tensioactif à l'eau dans l'émulsion primaire étant tel qu'un mélange dans ce même rapport de l'eau et du tensioactif conduit à une phase organisée à l'exclusion d'une phase inverse; b) enrichir l'émulsion ainsi préparée par une phase huileuse d'enrichissement comprenant ledit silicone par mélange, sous un cisaillement inférieur à 100 s<sup>-1</sup>, de ladite émulsion à ladite phase huileuse d'enrichissement, la quantité de phase huileuse d'enrichissement étant inférieure à la quantité maximale au-dessus de laquelle l'addition de ladite émulsion à ladite phase huileuse ne permet pas la préparation d'une émulsion de type huile dans eau, ce par quoi on obtient une émulsion de type huile dans eau; et c) le cas échéant, répéter une ou plusieurs fois la mise en oeuvre de l'étape b) jusqu'à obtention de la concentration souhaitée en tensioactif et/ou en silicone dans l'émulsion finale ou/et jusqu'à obtention de la granulométrie souhaitée.

WO 01/18095 A1



**Publiée:**

-- Avec rapport de recherche internationale.

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

## PROCEDE D'EMULSIFICATION SANS BROYAGE DE SILICONES THERMOSENSIBLES

La présente invention concerne un procédé d'émulsification, sans broyage, d'un silicone dans l'eau.

5 Les procédés d'émulsification les plus courants utilisés dans la technique sont des procédés impliquant le mélange d'une phase aqueuse et d'une phase huileuse avec broyage, c'est-à-dire sous fort cisaillement. Des conditions fortement cisailantes sont, par exemple, générées par agitation dans un broyeur colloïdal.

10 L'inconvénient majeur de ces procédés est qu'ils rendent difficile, voire impossible la réalisation de formulations thermosensibles sous forme d'émulsions.

Le cisaillement important impliqué dans les procédés d'émulsification avec broyage provoque l'échauffement des phases en présence et soumet leurs constituants à des températures élevées. Par exemple, lorsque la phase huileuse  
15 comprend un solvant organique en plus du silicone, l'échauffement de la phase huileuse peut provoquer la solubilisation du tensioactif dans la phase huileuse, ce qui favorise la formation d'émulsion inverse de type eau dans huile. Or, dans le cadre de l'invention, on vise la préparation d'émulsions directes de type huile dans eau.

20 Par formulation thermosensible, on entend une formulation comprenant un ou plusieurs constituants thermosensibles.

Dans le cadre de l'invention, un constituant thermosensible est un composé sensible à la température par nature ou rendu sensible à la température du fait de son association avec d'autres composés présents dans la formulation.

25 On distingue dans la technique les procédés d'émulsification directe, des procédés d'émulsification par inversion. Les procédés d'émulsification directe pour l'obtention d'émulsions de type huile dans eau sont des procédés dans lesquels l'émulsion est tout au long de sa préparation et dès sa formation, une émulsion directe, c'est-à-dire une émulsion huile dans eau.

30 Les procédés d'émulsification par inversion pour l'obtention d'émulsions de type huile dans eau impliquent la formation préalable d'une émulsion eau dans huile (couramment désignée émulsion inverse), puis l'inversion de cette émulsion, ce par quoi on obtient une émulsion huile dans eau.

Les procédés par émulsification directe ne sont pas adaptés à la préparation, à l'échelle industrielle, d'émulsions fortement concentrées en huile.

Dans ce cas, en effet, la phase huileuse doit être ajoutée lentement à la phase aqueuse, ce qui n'est pas souhaitable du point de vue des délais d'exécution.

Les procédés d'émulsification par inversion connus dans la technique n'aboutissent pas tous à la préparation d'émulsions fines et monodisperses.

Le procédé de l'invention vise à résoudre l'ensemble de ces problèmes en permettant l'émulsification d'huiles visqueuses ou faiblement visqueuses éventuellement en présence d'un ou plusieurs constituants thermosensibles, avec contrôle de la granulométrie et de la polydispersité. Les émulsions obtenues par ce procédé peuvent être très concentrées en huile et présenter un rapport pondéral de l'huile au tensioactif très élevé, et par exemple supérieur à 9/1.

Plus précisément, le procédé de l'invention, qui est un procédé d'émulsification, sans broyage, d'un silicone dans l'eau, comprend les étapes consistant à :

a) préparer une émulsion primaire de type huile dans eau comprenant ledit tensioactif et ledit silicone sous un cisaillement inférieur à  $100 \text{ s}^{-1}$  par addition d'une phase aqueuse à une phase huileuse comprenant ledit silicone, la proportion de phase huileuse dans l'émulsion primaire étant inférieure à la proportion maximale  $p_{\text{max}}$  au-dessus de laquelle l'addition de la phase aqueuse à la phase huileuse ne permet pas la préparation d'une émulsion de type huile dans eau, et le rapport pondéral du tensioactif à l'eau dans l'émulsion primaire étant tel qu'un mélange dans ce même rapport de l'eau et du tensioactif conduit à une phase organisée à l'exclusion d'une phase inverse ;

b) enrichir l'émulsion ainsi préparée par une phase huileuse d'enrichissement comprenant ledit silicone par mélange, sous un cisaillement inférieur à  $100 \text{ s}^{-1}$ , de ladite émulsion à ladite phase huileuse d'enrichissement, la quantité de phase huileuse d'enrichissement étant inférieure à la quantité maximale au-dessus de laquelle l'addition de ladite émulsion à ladite phase huileuse ne permet pas la préparation d'une émulsion de type huile dans eau, ce par quoi on obtient une émulsion de type huile dans eau ; et

c) le cas échéant, répéter une ou plusieurs fois la mise en oeuvre de l'étape b) jusqu'à obtention de la concentration souhaitée en tensioactif et/ou en silicone dans l'émulsion finale ou/et jusqu'à obtention de la granulométrie souhaitée.

Les silicones émulsifiables par le procédé de l'invention sont, par exemple,  
5 des huiles, des gommes ou des résines polyorganosiloxaniques.

Parmi les huiles et les gommes polyorganosiloxaniques pouvant être mises en oeuvre, on peut citer celles constituées des motifs et formule :



formules où :

10 - a est un entier de 0 à 3

- les radicaux R sont identiques ou différents et représentent :

- un groupe hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé contenant de 1 à 10 atomes de carbone ;
- un groupe hydrocarboné aromatique contenant de 6 à 13 atomes de  
15 carbone ;
- un groupe organique polaire lié au silicium par une liaison Si-C ou Si-O-C ;
- un atome d'hydrogène :

- les radicaux R' sont identiques ou différents et représentent

- 20 • un groupe OH
- un groupe alcoxy ou alcényloxy contenant de 1 à 10 atomes de carbone ;
- un groupe aryloxy contenant de 6 à 13 atomes de carbone ;
- un groupe acyloxy contenant de 2 à 13 atomes de carbone ;
- 25 • un groupe cétiminoxy contenant de 3 à 8 atomes de carbone ;
- un groupe amino- ou amido-fonctionnel contenant de 1 à 6 atomes de carbone, lié au silicium par une liaison Si-N ;

de préférence au moins 80% des radicaux R desdites huiles représentant un groupe méthyle.

30 Parmi les résines polyorganosiloxanes pouvant être mises en oeuvre, on peut citer celles constituées de motifs de formules :



associés à des motifs de formule :

$R'_{3-a}R_aSiO_{1/2}$  (motif M) et/ou  $R_2SiO$  (motif D)

formules dans lesquelles  $a$ , R et R' ont la définition donnée ci-dessus.

Celles-ci sont généralement du type MQ, MDQ, TDM, TD, MT.

A titre d'exemples de radicaux hydrocarbonés aliphatiques ou aromatiques

5 R, on peut citer les groupes :

- alkyle, de préférence alkyle en  $C_1$ - $C_{10}$  éventuellement halogéné, tels que méthyle, éthyle, octyle, trifluoropropyle ;
- alcoxyalkylène, de préférence en  $C_2$ - $C_{10}$ , mieux encore en  $C_2$ - $C_6$ , tels que  $-CH_2-CH_2-O-CH_3$  ;  $-CH_2-CH_2-O-CH_3$  ;
- 10 • alcényles, de préférence alcényle en  $C_2$ - $C_{10}$ , tels que vinyle, allyle, hexényle, décényle, décadiényle ;
- alcényloxyalkylène tels que  $-(CH_2)_3-O-CH_2-CH=CH_2$ , ou alcényloxyalcoxyalkyle tels que  $-(CH_2)_3-OCH_2-CH_2-O-CH=CH_2$  dans lesquels les parties alkyle sont de préférence en  $C_1$ - $C_{10}$  et les parties
- 15 alcényles sont de préférence en  $C_2$ - $C_{10}$  ;
- ayles, de préférence en  $C_6$ - $C_{13}$ , tels que phényle.

A titre d'exemples de groupes organiques polaires R, on peut citer les groupes :

- 20 • hydroxyfonctionnels tels que des groupes alkyle substitués par un ou plusieurs groupes hydroxy ou di(hydroxyalkyl)amino et éventuellement interrompu par un ou plusieurs groupes bivalents hydroxyalkylamino. Par alkyle on entend une chaîne hydrocarbonée de préférence en  $C_1$ - $C_{10}$ , mieux encore en  $C_1$ - $C_6$  ; des exemples de ces groupes sont  $-(CH_2)_3-OH$  ;  $-(CH_2)_4N(CH_2CH_2OH)_2$  ;  $-(CH_2)_3-N(CH_2CH_2OH)-CH_2-CH_2-$
- 25  $N(CH_2CH_2OH)_2$  ;
- aminofonctionnels tels que alkyle substitué par un ou plusieurs groupes amino ou aminoalkylamino où alkyle est tel que défini ci-dessus ; des exemples en sont  $-(CH_2)_3-NH_2$  ;  $(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2NH_2$  ;
- 30 • amidofonctionnels tels que alkyle substitué par un ou plusieurs groupes acylamino et éventuellement interrompu par un ou plusieurs groupes bivalents alkyl-CO-N< où alkyle est tel que défini ci-dessus et acyle représente alkylcarbonyle ; un exemple est le groupe  $-(CH_2)_3-N(COCH_3)-(CH_2)_2NH(COCH_3)$  ;

- carboxyfonctionnels tels que carboxyalkyle éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène ou de soufre où alkyle est tel que défini ci-dessus ; un exemple est le groupe  
-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-COOH.

5 A titre d'exemples de radicaux R', on peut citer les groupes :

- alcoxy, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, mieux encore en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tels que méthoxy, éthoxy, octyloxy ;
- alcényloxy de préférence en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, mieux encore en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ;
- aryloxy de préférence en C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>, tels que phényloxy ;
- 10 • acyloxy où acyle est de préférence (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkylcarbonyle tels que acétoxy ;
- cétiminoxy contenant de 3 à 8 atomes de carbone tels que ON=C(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ;
- aminofonctionnels tels que alkyle ou aryle substitué par amino, alkyle  
15 étant de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et aryle désignant un groupe aromatique cyclique hydrocarboné de préférence en C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub> tel que phényle ; des exemples en sont éthylamino, phénylamino ;
- amidofonctionnels tels que alkylcarbonylamino où alkyle est de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; des exemples en sont méthylacétamido.

20 A titre d'exemples concrets de "motifs D" on peut citer : (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO ; CH<sub>3</sub>(CH=CH<sub>2</sub>)SiO ; CH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SiO ; (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiO ; CH<sub>3</sub>HSiO ; CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH)SiO.

A titre d'exemples concrets de "motifs M", on peut citer : (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub> ; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)SiO<sub>1/2</sub> ; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH=CH<sub>2</sub>)SiO<sub>1/2</sub> ; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HSiO<sub>1/2</sub> ; (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub> ;  
25 [O-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub> ; [ON=C(CH<sub>3</sub>)]<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub> ; (NH-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub> ; (NH-CO-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>.

A titre d'exemples concrets de "motifs T", on peut citer : CH<sub>3</sub>SiO<sub>3/2</sub> ; (CH=CH<sub>2</sub>)SiO<sub>3/2</sub> ; HSiO<sub>3/2</sub>.

Lorsque lesdites huiles, gommes ou résines contiennent des radicaux R  
30 réactifs et/ou polaires (tels que H, OH, vinyle, allyle, hétényle, aminoalkyles ....), ces derniers ne représentent généralement pas plus de 2% du poids de l'huile ou de la gomme et pas plus de 10% du poids de la résine.

Les huiles polydiméthylsiloxanes et  $\alpha,\omega$ -bis(hydroxy)polydiméthylsiloxanes visqueuses ainsi que les gommes polydiméthylsiloxanes, polyphénylméthylsiloxane et  $\alpha,\omega$ -bis(hydroxy)polydiméthylsiloxanes sont des produits du commerce bien connus.

5 Les résines visqueuses polyméthylsiloxanes DT ou MDT contenant de 1 à 5% en poids de fonctions silanols sont également des produits du commerce.

On préfère plus particulièrement les huiles et gommes  $\alpha,\omega$ -bis(triméthyl)polydiméthylsiloxanes ; les huiles et les gommes  $\alpha,\omega$ -bis(hydroxy)polydiméthylsiloxanes ; les résines polydiméthylsiloxanes  
10 hydroxylées de type DT ou MDT ainsi que leurs mélanges en des proportions quelconques.

Les silicones émulsifiables selon le procédé de l'invention sont de viscosités très variables. On distingue ceux de forte viscosité, dont la viscosité est  
15 supérieure à 1000 mPa.s, par exemple supérieure à 3000 mPa.s, de préférence supérieure à 5000 mPa.s et peut atteindre des valeurs supérieures à 10000 mPa.s et par exemple 500000 mPa.s, de ceux de faible viscosité dont la viscosité est inférieure à 1000 mPa.s, et de préférence comprise entre 1 et 1000 mPa.s, par exemple entre 20 et 1000 mPa.s.

20 Dans le cadre de l'invention, les valeurs des viscosités sont les valeurs des viscosités dynamiques mesurées à 25° C à l'aide d'un viscosimètre BROOKFIELD selon les indications de la norme AFNOR NFT 76102.

Des exemples préférés d'huiles polydiméthylsiloxane sont celles dont la chaîne de polydiméthylsiloxane est bloquée à ses deux extrémités par un groupe  
25  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  ou  $(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{SiO}_{1/2}$  de viscosité dynamique de 20 mPa.s, de 350 mPa.s, de 750 mPa.s, de 80000 mPa.s ou de 135000 mPa.s.

Des exemples préférés de résines polyméthylsiloxane sont :

- une résine polyméthylsiloxane hydroxylée de type MDT ayant 0,5% en poids de groupes hydroxyle et constituées de 62% en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ ,  
30 24% en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$  et de 14% en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  ;  
et



- une résine polyméthylsiloxane hydroxylée de type DT ayant 2,2% en poids de groupes hydroxyle et constituée de 69% en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  et de 31% en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ .

Lors de la mise en oeuvre de chacune des étapes a), b) et c) du procédé  
5 de l'invention, il est essentiel que la température reste inférieure à 80° C, de préférence inférieure à 60° C, mieux encore inférieure à 35° C, par exemple comprise entre 15 et 35° C.

Un paramètre également important est l'intensité du cisaillement. L'émulsification passe par des étapes de mélange des différentes phases en  
10 présence. C'est lors de ces étapes de mélange que le cisaillement doit rester inférieur à 100 s<sup>-1</sup>. Cette caractéristique essentielle permet de distinguer le procédé de l'invention d'un procédé avec broyage.

De façon à contrôler le cisaillement, l'agitation des différentes phases est réalisée dans des mélangeurs appropriés tels que les mélangeurs à agitation  
15 contra-rotative (par exemple trimix de la Société Rayneri), les mélangeurs planétaires ou les mélangeurs à agitation centrale de type ancre ou papillon.

La nature du tensioactif utilisable pour l'émulsification n'est pas critique selon l'invention. Ainsi, on peut utiliser des tensioactifs non ioniques, cationiques, anioniques ou même zwitterioniques.

20 Des exemples de tensioactifs anioniques sont :

- les alkylesters sulfonates de formule  $\text{R-CH}(\text{SO}_3\text{M})\text{-COOR}'$ , où R représente un radical alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>, de préférence en C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>, R' un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-,  
25 triméthyl-, tétraméthylammonium, diméthylpipéridinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont le radical R est en C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub> ;

- les alkylsulfates de formule  $\text{ROSO}_3\text{M}$ , où R représente un radical alkyle  
30 ou hydroxyalkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> et tout particulièrement en C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP),

présentant en moyenne de 0,5 à 6 motifs, de préférence de 0,5 à 3 motifs OE et/ou OP ;

- les alkylamides sulfates de formule  $RCONHR'OSO_3M$  où R représente un radical alkyle en  $C_2-C_{22}$ , de préférence en  $C_6-C_{20}$ , R' un radical alkyle en  $C_2-C_3$ , M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP),  
5 présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;

- les sels d'acides gras saturés ou insaturés en  $C_8-C_{24}$ , de préférence en  $C_{14}-C_{20}$ , les alkylbenzènesulfonates en  $C_9-C_{20}$ , les alkylsulfonates primaires ou secondaires en  $C_8-C_{22}$ , les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les alkyliséthionates, les alkylsuccinamates et alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates, le cation  
10 étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tétraméthylammonium, diméthylpipéridinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...) ; et

- les phosphates ou alkylphosphates esters.

20 Des exemples de tensioactifs non ioniques sont :

- les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en  $C_6-C_{12}$  et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy. ;

25 - les glucosamines, glucamides ;

- les glycérolamides dérivés de N-alkylamines (US-A-5,223,179 et FR-A-1,585,966) ;

- les alcools aliphatiques en  $C_8-C_{22}$  polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer  
30 les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Cy.

- les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène avec un composé hydrophobe résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, tels les PLURONIC commercialisés par BASF ;

5 - les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> éthyl dihydroxy éthylamines ;

- les alkylpolyglycosides décrits dans US-A-4 565 647 et leurs dérivés polyoxyalkylénés ;

- les amides d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> ;

- les acides gras éthoxylés ; et

10 - les amides, amines, amidoamines éthoxylées ;

- les esters de sorbitane polyoxyalkyléné ou non avec des acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> tels que les oléates de sorbitane polyoxyéthyléné (par exemple SPAN et TWEEN) ;

- les esters du saccharose avec des acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> ;

15 - les mélanges d'esters du saccharose avec des acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> avec des mono-, di- et/ou triglycérides d'acide gras en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>.

Des exemples de tensioactifs amphotères et zwitterioniques sont :

20 - ceux de type bétaine comme les bétaines, les sulfo-bétaines, les amidoalkylbétaines, les sulfo-bétaines, les alkylsultaines, les alkyltriméthylsulfobétaines,

- les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines,

- les alkylampho-propionates ou -dipropionates,

25 - les dérivés amphotères des alkylpolyamines comme l'AMPHIONIC XL commercialisé par RHONE-POULENC, AMPHOLAC 7T/X et AMPHOLAC 7C/X commercialisés par BEROL NOBEL, et

- les cocoamphoacétates et cocoamphodiacétates.

Les tensioactifs non ioniques sont néanmoins préférés et plus particulièrement les tensioactifs non ioniques du type alcool gras à chaîne linéaire ou ramifiée polyoxyalkylénés résultant de la condensation d'un alcool gras avec  
30 un oxyde d'alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> tel que oxyde d'éthylène, oxyde de propylène ou oxyde de butylène. A titre d'exemple, on peut citer l'alcool isotridécylque éthoxylé.

Plus généralement, les tensioactifs non ioniques préférés sont ceux dont le HLB est compris entre 8 et 16, préférablement entre 10 et 15, mieux encore entre 12,5 et 15.

5 Le terme HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) désigne le rapport de l'hydrophilie des groupements polaires des molécules de tensioactifs à l'hydrophobie de leur partie lipophile. Des valeurs de HLB sont notamment rapportées dans différents manuels de base tels que le "Handbook des excipients pharmaceutiques, The Pharmaceutical Press, London, 1994)".

10 Le procédé de l'invention comprend au minimum les étapes a) et b), l'étape a) consistant à préparer une émulsion primaire directe de type huile dans eau incluant le silicone et le tensioactif, cette émulsion primaire étant enrichie à l'étape b) par une phase huileuse d'enrichissement à base de dudit silicone. Il doit être entendu que par cette étape d'enrichissement, la concentration de l'émulsion résultante en silicone augmente alors que la concentration de l'émulsion  
15 résultante en tensioactif diminue.

L'émulsion primaire, préparée par addition d'une phase aqueuse à une phase huileuse, est une émulsion directe. Par émulsion directe, on entend, selon l'invention, toute émulsion de type huile dans eau. Les émulsions inverses désignent toute émulsion de type eau dans huile.

20 Selon l'invention, la phase aqueuse comprend essentiellement de l'eau mais préférablement aussi le tensioactif utilisé pour l'émulsification.

On notera que le procédé de l'invention n'est pas limité à l'émulsification d'un silicone, mais peut être utilisée pour l'émulsification de plusieurs silicones, ledit, respectivement lesdits silicones étant éventuellement mélangés avec une ou  
25 plusieurs huiles organiques distinctes de silicones, mais compatibles avec ceux-ci.

Dans le cadre de l'invention, la phase huileuse comprend un ou plusieurs composés silicones tels que définis ci-dessus et éventuellement un ou plusieurs constituants choisis parmi un silane, une charge siliceuse ou non, un solvant et/ou  
30 un additif compatible ou compatibilisé avec les silicones.

A titre d'additif, on peut citer les agents anti-UV, les agents antioxydants, les colorants, les agents antibactériens, les fongicides, les agents de blanchiment de la peau, les vitamines et les parfums.

Parmi les solvants des huiles, gommes ou résines silicones, éventuellement présents dans la phase huileuse, on peut citer les organopolysiloxanes cycliques volatils (par exemple octaméthylcyclotétrasiloxane, décaméthylcyclopentasiloxane), les huiles polydiméthylsiloxanes courtes  
 5 (viscosité inférieure à 100 mPa.s), l'hexaméthylidisiloxane, les cétones (par exemple méthyléthylcétone), les éthers (par exemple éther diéthylique), les esters (par exemple myristate d'isopropyle, acétate d'éthyle), certains solvants chlorés ou chlorofluorés (par exemple chlorure de méthylène, chloroforme), les paraffines très ramifiées (par exemple huiles blanches à base d'isoalcane et de  
 10 cycloalcane).

Les silanes peuvent être notamment des sous-produits de synthèse desdites huiles, gommes ou résines polyorganosiloxaniques mises en oeuvre ou des agents de réticulation desdites huiles, gommes ou résines.

Ils peuvent être représentés par la formule  $(R_b)Si(OR')_{4-b}$ , formule dans  
 15 laquelle  $b$  est un entier de 0 à 4, R et R' ayant la définition donnée ci-dessus. Ils sont notamment décrits dans US-A-3 294 725 ; US-A-4 584 341 ; US-A-4 618 642 ; US-A-4 608 412 ; US-A-4 525 565 ; EP-A-340 120 ; EP-A-364 375 ; FR-A-1 248 826 ; FR-A-1 423 477 ; EP-A-387 157.

A titre d'exemples, on peut citer les silanes suivants :

20  $Si(OC_2H_5)_4$  ;  $CH_3Si(OCH_3)_3$  ;  $CH_3Si(OC_2H_5)_3$  ;  $(C_2H_5O)_3Si(OCH_3)$  ;  
 $CH_2=CHSi(OCH_3)_3$  ;  $CH_3(CH_2=CH)Si(OCH_3)_2$  ;  $CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$  ;  
 $CH_2=CHSi[ON=C(CH_3)C_2H_5]_3$  ;  $CH_3Si[ON=C(CH_3)_2]_3$  ;  
 $CH_3Si[O-C(CH_3)=CH_2]_3$  ; méthyltris(N-méthylacétamidodisilane) ;  
 méthyltris(cyclohexylaminosiloxane).

25 Ils sont généralement présents selon des quantités de l'ordre de 0 à 10 parties en poids, de préférence de l'ordre de 0 à 5 parties en poids pour 100 parties en poids d'huile(s) et/ou de gomme(s) et/ou de résine polyorganosiloxanique lorsqu'il s'agit de sous-produits réactionnels.

Lorsque leur fonction d'agent de réticulation des huiles, gommes ou résines  
 30 hydroxylées est recherchée, ils sont généralement présents selon des quantités de l'ordre de 0,5 à 30 parties en poids, de préférence de l'ordre de 2 à 8 parties en poids pour 100 parties en poids d'huile(s) et/ou de gomme(s) et/ou de résine(s).

Lesdits silanes peuvent aussi être un additif permettant de moduler les propriétés physicochimiques, d'adhérence notamment des compositions silicones d'applications diverses obtenues à partir des émulsions aqueuses préparées selon le procédé de l'invention. Des exemples de tels silanes sont  
5 notamment décrits dans EP-A-340 120. Parmi cette catégorie de silanes on peut citer l'aminopropyltriéthoxysilane, l'aminopropylméthyl-diéthoxysilane ; le glycidoxypropyltriméthoxysilane. Ils sont mis en oeuvre selon des quantités pouvant aller jusqu'à 200%, généralement de l'ordre de 2 à 100% du poids d'huile(s) et/ou de gomme(s) et/ou résine(s).

10 Selon l'invention, les charges siliceuses ou non siliceuses peuvent être renforçantes ou semi-renforçantes : à titre d'exemple, on peut citer les silices colloïdales, les poudres de silice de combustion et de précipitation, les terres de diatomées, le quartz broyé, le carbonate de calcium naturel, l'alumine hydratée, l'hydroxyde de magnésium, le noir de carbone, le dioxyde de titane, l'oxyde  
15 d'aluminium, la vermiculite, l'oxyde de zinc, le mica, le talc, l'oxyde de fer, le sulfate de baryum, la chaux éteinte ; la granulométrie de ces charges est généralement de l'ordre de 0,001 à 300  $\mu\text{m}$  ; elles sont généralement présentes selon des quantités pouvant aller jusqu'à 300%, de préférence de l'ordre de 3 à 100% du poids d'huile(s) et/ou de gomme(s) et/ou de résine(s).

20 Selon l'invention, la phase huileuse peut également comprendre le tensioactif, lorsque celui-ci n'a pas été ajouté à la phase aqueuse.

Ainsi, le tensioactif nécessaire à la préparation de l'émulsion primaire est soit présent en totalité dans la phase aqueuse, soit présent en totalité dans la phase huileuse, soit encore réparti, dans des proportions quelconques, entre ces  
25 deux phases.

Selon encore un autre mode de réalisation de l'invention, le tensioactif est ajouté séparément et en une seule fois à la phase huileuse maintenue au repos, en même temps que la phase aqueuse.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la totalité du tensioactif  
30 est contenue dans la phase aqueuse avant addition.

L'addition de la phase aqueuse à la phase huileuse peut être réalisée de façon quelconque.

Une première façon de procéder consiste à ajouter progressivement ou par petites quantités la phase aqueuse à la phase huileuse maintenue sous agitation, et par exemple goutte à goutte, l'agitation étant poursuivie après achèvement de l'addition jusqu'à obtention d'une émulsion directe par inversion.

5        En variante, il est possible d'additionner en une seule fois, à la phase huileuse au repos, la phase aqueuse d'une part, et, éventuellement le tensioactif d'autre part (lorsque celui-ci n'est pas présent en totalité dans les phases aqueuse et huileuse), puis de maintenir l'ensemble sous agitation jusqu'à obtention d'une émulsion directe.

10       L'obtention d'une émulsion primaire directe, après addition, peut nécessiter une légère augmentation de l'intensité d'agitation, étant entendu que le cisaillement généré ne doit pas dépasser les  $100 \text{ s}^{-1}$ . L'obtention d'une émulsion directe n'est toutefois possible dans ces conditions que pour des proportions respectives bien déterminées de tensioactif, d'eau et d'huiles organiques.

15       La première condition à respecter concerne la proportion relative d'eau et de tensioactif présents dans l'émulsion primaire devant être préparée. Selon l'invention, il est essentiel que le rapport pondéral de l'eau au tensioactif dans l'émulsion primaire soit tel qu'un mélange d'eau et de tensioactif dans ce même rapport conduise à une phase organisée mais non à une phase inverse. Des  
20       exemples de phases organisées sont la phase micellaire, la phase lamellaire, la phase hexagonale et tout mélange comprenant deux de ces phases tel qu'un mélange de phase lamellaire et de phase micellaire.

      Selon l'invention, on préfère que le mélange d'eau et de tensioactif dans ledit rapport conduise à une phase micellaire, à une phase lamellaire ou à un  
25       mélange de ces deux phases.

      Lorsque le silicone présente dans l'émulsion primaire est fortement visqueux, il est avantageux que le mélange de l'eau et du tensioactif dans ledit rapport conduise à une phase lamellaire.

      Par "fortement visqueuse", on entend plus précisément un silicone de  
30       viscosité supérieure à  $1000 \text{ mPa.s}$ , par exemple supérieure à  $3000 \text{ mPa.s}$ , de préférence comprise entre  $1000$  et  $500000 \text{ mPa.s}$ , mieux encore comprise entre  $2000$  et  $300000 \text{ mPa.s}$ .

Lorsque, à l'inverse, le silicone à émulsifier présente une faible viscosité (inférieure à 1000 mPa.s, préférablement comprise entre 1 et 1000 mPa.s, et mieux encore comprise entre 20 et 1000 mPa.s), alors il est souhaitable que le mélange de l'eau et du tensioactif dans ledit rapport conduise à un mélange de phase lamellaire et de phase micellaire.

Ainsi, suivant le type de silicone utilisé et suivant la nature du tensioactif, l'homme du métier pourra facilement déterminer une plage de variation du rapport eau/tensioactif particulièrement favorable à la mise en oeuvre de l'étape a).

Il doit être entendu que pour la mise en oeuvre de cette étape, il n'est pas nécessaire de former au préalable ladite phase organisée pour l'ajouter ensuite à la phase huileuse, bien que cela corresponde effectivement à un mode de réalisation préféré. Selon l'invention, il suffit que le rapport de l'eau au tensioactif soit tel que si ces deux constituants venaient à être mélangés dans ce même rapport, ils formeraient ladite phase organisée.

Il s'ensuit que l'addition d'une phase aqueuse exempte de tensioactif à la phase huileuse est une autre façon de mettre en oeuvre l'étape a), le tensioactif étant ajouté simultanément à la phase huileuse, ou bien étant préalablement mélangé à ladite phase huileuse.

Une fois le rapport eau/tensioactif fixé, l'homme du métier déterminera facilement la proportion maximale  $p_{\max}$  de phase huileuse pouvant être présente dans l'émulsion. Pour ce faire, il suffit de procéder à quelques essais préliminaires à l'échelle du laboratoire.

Un exemple de protocole d'essai est par exemple le suivant. Celui-ci met en oeuvre un mélangeur constitué d'une pale cadre et d'un récipient métallique, (par exemple en acier inox), comportant une pièce annulaire isolante, (par exemple en Teflon®), en guise de paroi, disposée dans le fond du récipient, de telle sorte qu'une mesure de conductivité et donc de la résistance de la solution contenue dans le récipient soit possible.

Ainsi, lorsque le récipient contient une solution aqueuse conductrice ou une émulsion huile dans eau dont la phase aqueuse est conductrice, la conductivité est suffisante pour être mesurée. A l'inverse, lorsque le récipient contient une phase huileuse ou une émulsion de type eau dans huile, la conductivité est nulle.



De cette façon, il est facile de déterminer la proportion maximale d'huile pour laquelle la formation d'une émulsion huile dans eau est possible.

Plusieurs méthodes de mélange de l'eau, du tensioactif et de la phase huileuse sont envisageables. Or, la proportion  $p_{\max}$  dépend de la méthode de mélange sélectionnée. Ainsi, pour la détermination de  $p_{\max}$ , il convient d'utiliser le même protocole d'addition qu'à l'étape a) pour l'addition de la phase aqueuse à la phase huileuse. Brièvement, ces méthodes de mélange sont les suivantes :

1) – la phase huileuse exempte de tensioactif, est versée dans le récipient et une phase aqueuse constituée d'eau et du tensioactif est ajoutée lentement (goutte à goutte ou par portions) à ladite phase huileuse. En début d'addition, la conductivité est nulle. Le point pour lequel une conductivité non nulle est mesurée, permet une détermination directe de  $p_{\max}$ ,  $p_{\max}$  représentant le rapport de la quantité de phase huileuse au poids total de l'émulsion. On note que la conductivité est non nulle au point d'inversion, c'est-à-dire au point de transformation de l'émulsion eau dans huile initialement formée en émulsion huile dans eau.

2) – Cette méthode de mélange est analogue à la précédente, sinon que l'addition de la phase aqueuse à la phase huileuse est réalisée en une seule fois.

3) – Une troisième variante consiste à procéder comme en 1) sinon que la phase huileuse versée dans le récipient de mélange contient la totalité du tensioactif, la phase aqueuse étant exclusivement constituée d'eau.

4) – Une quatrième variante consiste à procéder comme en 2) sinon que la phase huileuse versée dans le récipient de mélange contient la totalité du tensioactif, la phase aqueuse étant exclusivement constituée d'eau.

Il doit être entendu que lors de ces essais en vue de la détermination de  $p_{\max}$ , le rapport pondéral de la quantité d'eau à la quantité de tensioactif correspond à celui fixé pour la mise en oeuvre de l'étape a), ainsi qu'indiqué ci-dessus et que le cisaillement est maintenu au-dessous de  $100 \text{ s}^{-1}$ , par exemple en fixant la vitesse de rotation de la pale cadre autour de 400 t/min.

On notera que dans le cas de phases huileuses fortement visqueuses, la proportion  $p_{\max}$  d'huile permettant l'obtention d'une émulsion directe huile dans eau est supérieure à 80%, généralement supérieure à 90%.

A l'inverse, dans le cas de phases huileuses faiblement visqueuses, la proportion  $p_{\max}$  de phase huileuse est bien inférieure, généralement supérieure à 30%, et par exemple, supérieure à 40%.

Pour la mise en oeuvre de l'étape a), la proportion de phase huileuse dans  
5 l'émulsion primaire doit être égale ou inférieure à  $p_{\max}$ .

Cette proportion sera inférieure à la proportion de phase huileuse présente dans l'émulsion finale obtenue en fin de procédé (à l'issue de l'étape b), ou, le cas échéant, à l'issue de l'étape c)).

Généralement, l'émulsion primaire préparée à l'étape a) comprend plus de  
10 15% en poids de phase huileuse, de préférence plus de 25% en poids, mieux encore plus de 30% en poids.

Selon un mode de réalisation préféré, la phase organique est constituée d'un ou plusieurs silicones.

La taille des gouttelettes de phase huileuse dispersées dans la phase  
15 continue aqueuse dépend de nombreux paramètres et notamment du type de phase organisée que constitue le mélange eau + tensioactif, de la viscosité de la phase huileuse et, dans une moindre mesure, du mode d'addition sélectionné.

Généralement, les gouttelettes de phase dispersée présentent un diamètre  
20 moyen en volume inférieur à 50  $\mu\text{m}$ , par exemple inférieur à 10  $\mu\text{m}$ , le plus souvent inférieur à 1  $\mu\text{m}$ .

Lorsque la phase huileuse présente une forte viscosité, supérieure à 1000 mPa.s (de préférence supérieure à 2000 mPa.s), la plus fine granulométrie est obtenue pour un rapport eau/tensioactif définissant une phase lamellaire.

Lorsque la phase huileuse présente une faible viscosité, inférieure à 1000  
25 mPa.s (par exemple comprise entre 1 et 1000 mPa.s, mieux encore entre 20 et 1000 mPa.s), la plus fine granulométrie est obtenue pour un rapport eau/tensioactif définissant un mélange biphasique de phase lamellaire et de phase micellaire.

A l'étape b), on enrichit l'émulsion primaire par une phase huileuse  
30 d'enrichissement.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la phase huileuse d'enrichissement a la même composition que la phase huileuse utilisée à l'étape a) pour la préparation de l'émulsion primaire directe.

Etant entendu que la phase huileuse de l'étape a) est de préférence constituée d'un ou plusieurs silicones, la phase huileuse d'enrichissement sera également préférentiellement constituée desdits mêmes silicones.

La quantité de phase huileuse utilisée à l'étape b) pour enrichir l'émulsion  
5 primaire ne doit pas être excessive de façon à ne pas rendre impossible la préparation d'une émulsion directe de type huile dans eau par mélange de l'émulsion primaire avec ladite phase huileuse d'enrichissement.

A titre d'indication, la quantité de phase huileuse d'enrichissement peut représenter de 25 à 100% de la quantité de phase huileuse, présente dans  
10 l'émulsion directe à enrichir, de préférence de 50 à 100%, mieux encore de 75 à 100%.

Le protocole de mélange de l'émulsion primaire et de la phase huileuse sous un cisaillement inférieur à  $100 \text{ s}^{-1}$ , n'est pas critique selon l'invention. Ainsi, on peut soit ajouter la phase huileuse à l'émulsion (en une seule fois ou  
15 progressivement), soit ajouter l'émulsion à la phase huileuse (en une seule fois ou progressivement).

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le mélange passe par la formation d'une émulsion inverse de type eau dans huile et son inversion, pour finalement conduire à une émulsion directe de type huile dans eau. Pour ce faire,  
20 on peut soit ajouter progressivement la phase huileuse maintenue sous agitation à l'émulsion, soit encore ajouter en une seule fois la phase huileuse à l'émulsion maintenue au repos, puis agiter l'ensemble des phases en présence sous un cisaillement approprié, inférieur à  $100 \text{ s}^{-1}$ .

Lorsque le mélange passe par une inversion de l'émulsion, on obtient une  
25 granulométrie plus fine de l'émulsion finale (diamètre moyen des gouttelettes plus faible).

L'étape d'enrichissement a pour effet de :

- enrichir l'émulsion primaire en huile organique ;
- réduire la concentration en tensioactif de l'émulsion finale ;
- 30 - resserrer la distribution granulométrique ;
- réduire le diamètre moyen des gouttelettes de la phase huileuse dispersée.

L'étape c) permet l'enrichissement ultérieur de l'émulsion directe par mise en oeuvre, une ou plusieurs fois, de l'étape b).

Suivant la concentration en huile souhaitée, suivant la concentration en tensioactif souhaitée et suivant les caractéristiques souhaitées pour la distribution granulométrique, l'homme du métier fixera le nombre nécessaire d'étapes d'enrichissement.

Les émulsions obtenues par mise en oeuvre du procédé de l'invention sont concentrées en huile, le rapport pondéral de l'huile au tensioactif étant généralement supérieur à 9/1.

Dans le cas où l'émulsion finale, bien que présentant les caractéristiques souhaitées pour la distribution granulométrique, est trop concentrée en huile organique, il est possible de diluer l'émulsion finale par addition d'une phase aqueuse de dilution, la méthode d'addition de cette phase aqueuse étant quelconque. La granulométrie de l'émulsion n'est pas modifiée par cette étape de dilution. Parallèlement, cette étape de dilution permet de réduire encore la concentration en tensioactif.

Ainsi, selon un autre de ses aspects, le procédé de l'invention comprend en outre une étape de dilution de l'émulsion directe obtenue, par addition d'une phase aqueuse de dilution.

Le procédé de l'invention est particulièrement avantageux dans la mesure où il ne met pas en jeu des cisaillements importants ni des températures élevées.

Les émulsions directes thermosensibles obtenues selon le procédé de l'invention comprenant un ou plusieurs constituants thermosensibles sont nouvelles et forment, en conséquence, un autre objet de l'invention.

Comme exemples d'émulsion, on peut citer celles contenant :

- une résine polyméthylsiloxane hydroxylée de type MDT ayant 0,5% en poids de groupes hydroxyle et constituées de 62% en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ , 24% en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$  et de 14% en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ ; et

- une résine polyméthylsiloxane hydroxylée de type DT ayant 2,2% en poids de groupes hydroxyle et constituée de 69% en poids de motifs  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  et de 31% en poids de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ .

Le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre en continu.

Dans ce cas, les mélangeurs utilisés sont, par exemple, des mélangeurs de type statique et les différentes phases sont ajoutées les unes aux autres par réunion dans une seule et même conduite de flux convergents. Une façon de procéder particulièrement avantageuse est d'acheminer en un point de convergence les différents flux par l'intermédiaire de conduites de diamètres distincts, de telle sorte :

- qu'à l'étape a) le flux de phase aqueuse soit entouré du flux de phase huileuse, au point de convergence, et

- qu'à l'étape b) le flux d'émulsion primaire soit entouré du flux de phase huileuse d'enrichissement, au point de convergence.

La Figure 1 représente de façon schématique le diagramme fonctionnel de mise en oeuvre en continu d'un procédé selon l'invention comprenant deux étapes d'enrichissement.

Dans la suite, l'invention va être décrite en référence aux Figures 1 à 3 et aux exemples.

La Figure 1 représente de façon très schématique un diagramme fonctionnel pour la mise en oeuvre en continu du procédé de l'invention.

L'installation illustrée à la Figure 1 comprend une cuve 1 pour le stockage de la phase aqueuse de départ comprenant de l'eau et la totalité du tensioactif, une ampoule de coulée 2 pour le stockage de la phase huileuse, trois mélangeurs statiques 3, 4 et 5, des pompes 6, 7, 8, 9, 10 et 11, des vannes 12, 13 et 14, ainsi que des conduites pour la circulation des différents fluides.

En cours de fonctionnement, l'huile stockée dans l'ampoule 2 est acheminée jusqu'à la conduite 15 par ouverture de la vanne 12, via la conduite 16 sous l'action de la pompe 6. Simultanément, la phase aqueuse stockée dans la cuve 1 est acheminée jusqu'à la conduite 15, via la conduite 17 sous l'action de la pompe 7. La conduite 15 aboutit au mélangeur statique 3. On fait circuler l'émulsion sortant du mélangeur 3 jusqu'à la conduite 20 via la conduite 18 sous l'action de la pompe 9. Simultanément, on achemine jusqu'à la conduite 20 de l'huile stockée dans l'ampoule 2 par ouverture de la vanne 13 via la conduite 19 sous l'action de la pompe 8. La conduite 20 débouche dans le mélangeur statique 4. Au sortir du mélangeur 4, l'émulsion est acheminée jusqu'à la conduite 23 qui débouche dans le mélangeur 5, et ceci via la conduite 22 sous l'action de la

pompe 11. Parallèlement, l'huile stockée dans la cuve 2 est acheminée jusqu'au mélangeur 5 par ouverture de la vanne 14 via les conduites 21 et 23 sous l'action de la pompe 10.

L'émulsion récupérée en sortie, par la conduite 24, a été enrichie deux fois en phase huileuse.

Les émulsions d'huiles et/ou de gommes et/ou de résines obtenues selon le procédé de l'invention peuvent être utilisées pour la préparation de compositions à base de silicones adhérant sur des surfaces en matériaux divers tels que verre, béton, bois, pour la préparation de produits cosmétiques (par exemple shampoings, crèmes, agents conditionneurs, savons liquides ou autres produits de l'hygiène corporelle), de produits de nettoyage industriel ou ménager, de produits détartrants ménagers, de produits de polissage de surface (par exemple pour voiture), de produits cirants (par exemple pour chaussures), pour le traitement adoucissant des textiles.

L'invention est décrite plus avant à la lumière des exemples de réalisation suivants. Dans tous les exemples, le tensioactif A représente un alcool isotridécylrique éthoxylé par huit moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool isotridécylrique.

## EXEMPLE 1

L'expérience suivante est réalisée à environ 23° C.

### Etape 1 :

Dans un récipient cylindrique de 250 ml en acier inox d'un diamètre de 6,5 cm et d'une hauteur de 10 cm dont le fond est isolé électriquement des parois par une pièce isolante en Téflon® et équipé d'une pale cadre décentrée (3 x 5,4 cm), on charge 3,47 g d'eau distillée et 4,42 g d'un mélange de 15% d'eau et de 85 % de tensioactif A commercialisé par la Société Hoechst (tensioactif non ionique qui est un alcool isotridécylrique éthoxylé par 8 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool isotridécylrique).

L'ensemble est agité lentement jusqu'à homogénéisation. L'agitation est alors arrêtée. On ajoute en une seule fois à ce mélange 20 g d'une huile polydiméthylsiloxane bloquée à chacune de ses extrémités par un motif

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub> et présentant une viscosité dynamique de 350 mPa.s à 25° C telle que mesurée à l'aide d'un viscosimètre BROOKFIELD selon les indications de la norme AFNOR NFT 76102.

On maintient l'ensemble sous agitation (200 t/min.) jusqu'à obtention d'une émulsion huile dans eau, et plus précisément moins d'une minute.

Le point d'obtention de l'émulsion huile dans eau (point d'inversion) est déterminé par conductimétrie et plus précisément par mesure de la résistance de l'émulsion. On poursuit l'agitation pendant 5 minutes.

L'émulsion est observée au microscope pour vérifier son aspect, son homogénéité et sa granulométrie. La distribution granulométrique est déterminée au granulomètre laser.

Les caractéristiques de la distribution granulométrique sont les suivantes.

Ecart-type : 0,3 µm

Diamètre médian : 1,1 µm,

le diamètre médian étant tel que 50% des particules en volume ont un diamètre inférieur ou égal à ce diamètre médian.

L'émulsion obtenue contient 71,7% en poids d'huile.

#### Etape 2 :

On procède éventuellement à l'addition d'eau distillée dans l'émulsion contenue dans le récipient, de façon à conserver le rapport eau/tensioactif de 44/56.

Après homogénéisation du milieu sous faible agitation, l'agitation est arrêtée et 20 g de l'huile utilisée à l'étape 1 sont ajoutés en une seule fois à l'émulsion.

On maintient l'ensemble sous agitation (200 t/min) pendant 5 minutes. L'inversion est obtenue dès la première minute d'agitation.

L'émulsion obtenue à l'issue de cette deuxième étape contient 84,5% en poids d'huile.

Sa distribution granulométrique est caractérisée par :

- un écart-type de 0,2 µm
- un diamètre médian de 1 µm.

**Etapes 3 et 4**

On opère comme à l'étape 2, deux fois de suite. Les caractéristiques de l'émulsion obtenue à l'issue de chacune des étapes 3 et 4 sont rapportées dans le tableau 1 suivant.

5

TABLEAU 1

N° étape	Teneur en huile (% en poids)	Ecart-type	Diamètre médian ( $\mu\text{m}$ )
Etape 3	88,3	0,13	0,6
Etape 4	91,0	0,12	0,5

**Etape 5**

10 Lors de cette dernière étape, on charge lentement sous agitation (200 t/min) 45,3 g d'eau distillée.

L'agitation est poursuivie cinq minutes.

L'émulsion finale contient 60% en poids d'huile.

La distribution granulométrique de cette huile est identique à la précédente.

15

**EXEMPLE 2**

On procède exactement comme à l'exemple 1 précédent, sinon que :

20 - la charge initiale du récipient est constituée de 10,43 g d'eau distillée et de 13,27 g du mélange de 15% d'eau et de 85% de tensioactif A, ce qui conduit à un rapport eau/tensioactif de 44/56 ;

- le silicone utilisé est une huile polydiméthylsiloxane dont la chaîne de polydiméthylsiloxane est bloquée à chacune de ses extrémités par un motif  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  et présente une viscosité de 20 mPa.s à 25° C telle que mesurée à l'aide d'un viscosimètre BROOKFIELD selon les indications de la norme AFNOR  
25 NFT 76102 ;

- le procédé comprend huit étapes supplémentaires (étapes 5 à 12) au cours desquelles on procède exactement comme à l'étape 2 par addition de 20 g d'huile ; après l'étape 4, l'émulsion est transférée dans un réacteur de 1 l ;



- à l'étape 13, on procède comme à l'étape 5 de l'exemple 1 précédent en diluant l'émulsion par addition de 91,6 g d'eau distillée.

L'évolution de l'émulsion et de sa distribution granulométrique est retracée au tableau 2 suivant :

5

TABLEAU 2

N° étape	Teneur en huile (% en poids)	Ecart-type	Diamètre médian ( $\mu\text{m}$ )
Etape 1	45,7	0,3	1,2
Etape 2	62,7	0,2	0,8
Etape 12	91	0,12	0,5
Etape 13 de dilution par l'eau	66,5	0,12	0,5

Les exemples 1 et 2 montrent clairement que le procédé de l'invention permet de réduire la polydispersité de l'émulsion finale tout en permettant la  
10 préparation d'une émulsion plus fine (diamètre plus petit des gouttelettes de phase dispersée).

### EXEMPLE 3

Pour la mise en oeuvre de cet exemple de réalisation, l'installation de la  
15 figure 2 a été utilisée.

Cette installation comprend une cuve 30 de stockage, une ampoule de coulée 31, deux pompes volumétriques à engrenages à entraînement magnétique 32 et 33 et deux mélangeurs statiques 34 et 35 de type Sulzer SMX DN 12 et DN 4, ainsi que des conduites pour la circulation des différents fluides.

20

#### Etape 1

La cuve 30 est initialement chargée avec 44% d'eau et 56% d'un mélange de 15% d'eau et de 85% de tensioactif A.

L'ampoule de coulée 31 est chargée avec de l'huile polydiméthylsiloxane identique à celle utilisée à l'exemple 1.

L'huile est amenée, via la conduite 37 au moyen de la pompe 33 jusqu'à la conduite 38, dans laquelle elle est introduite, par une buse d'injection (non représentée), avec un débit de 1,7 kg/heure.

Dans le même temps, la phase aqueuse constituée d'eau et de tensioactif est amenée jusqu'à la conduite 38 vis la conduite 36 au moyen de la pompe 32. Le débit d'introduction de la phase aqueuse dans la conduite 38 est de 1,65 kg/h.

Le débit total de liquide est de 3,35 kg/h dans la conduite 38.

La conduite 38 débouche dans le mélangeur 34. Le mélangeur 34 est relié à un mélangeur 35 situé en aval.

En sortie du mélangeur 35, on récupère, par la conduite 40, une émulsion huile dans eau à 50% en poids d'huile.

La distribution granulométrique de cette émulsion est analysée comme à l'exemple 1.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

Diamètre de Sauter : 2,88  $\mu\text{m}$

Diamètre médian : 3,04  $\mu\text{m}$

D(0,9)-D(0,1): 4,73  $\mu\text{m}$ ,

le diamètre de Sauter D (3,2) exprimé en  $\mu\text{m}$  étant donné par l'équation suivante :

$$D(3,2) = \frac{6}{v_{sp}}$$

où  $v_{sp}$  représente la surface spécifique exprimée en  $\text{m}^2/\text{m}^3$ , à savoir la somme des surfaces des gouttelettes de phase dispersée présentes dans 1  $\text{m}^3$  d'émulsion ;

D(0,9) étant tel que 90 % des particules en volume ont un diamètre inférieur ou égal au diamètre D(0,9) ;

D(0,1) étant tel que 10 % des particules en volume ont un diamètre inférieur ou égal au diamètre D(0,1).

La différence D(0,9)-D(0,1) est une mesure de la polydispersité de l'émulsion. Plus cette différence est grande, plus la polydispersité est importante.

### Etape 2

La cuve 30, vidée de la phase aqueuse qu'elle contenait à l'étape précédente, est chargée de l'émulsion soutirée de la conduite 40 à l'étape précédente.

5 L'émulsion est alors introduite dans la conduite 38 avec un débit de 2 kg/h à partir de la cuve 30 via la conduite 36.

Dans le même temps, l'huile est introduite dans la conduite 38 avec un débit de 2 kg/h par une buse d'injection (non représentée), au sortir de la conduite 37.

10 Le débit total dans la conduite 38 est de 4 kg/h. On récupère, en sortie du mélangeur 35, par la conduite 40, une émulsion contenant 75% en poids d'huile.

La distribution granulométrique de cette émulsion présente les caractéristique suivantes :

	Diamètre de Sauter :	1,42 $\mu\text{m}$
15	Diamètre médian :	1,81 $\mu\text{m}$
	D(0,9)-D(0,1) :	4,31 $\mu\text{m}$ .

### Etape 3

On procède exactement comme à l'étape 2. L'émulsion résultant de l'étape 20 2 est introduite dans la conduite 38 avec un débit de 1,64 kg/h à partir de la cuve 30.

L'huile est introduite dans la conduite 38 à partir de l'ampoule de coulée 31, avec un débit de 2 kg/h.

Le débit total dans la conduite 38 est de 3,64 kg/h.

25 L'émulsion récupérée par la conduite 40 est à 88% en poids d'huile. La distribution granulométrique de cette émulsion présente les caractéristiques suivantes :

	Diamètre de Sauter :	0,8 $\mu\text{m}$
	Diamètre médian :	0,95 $\mu\text{m}$
30	D(0,9)-D(0,1) :	5,9 $\mu\text{m}$ .

Un affinage de cette émulsion est effectué par réintroduction de cette émulsion dans les mélangeurs 34 et 35 avec le piston manuel de la pompe de ligne principale, avec un débit de 4 kg/h.

L'émulsion finale résultante présente les caractéristiques suivantes :

- Concentration en huile : 91% en poids
- Caractéristiques de la distribution granulométrique :
  - Diamètre de Sauter : 0,49  $\mu\text{m}$
  - 5 - Diamètre médian : 0,58  $\mu\text{m}$
  - D(0,9)-D(0,1) : 2,22  $\mu\text{m}$ .

#### EXEMPLE 4

Cet exemple est mis en oeuvre dans l'installation représentée schématiquement à la figure 3. Cette installation comprend :

- un plateau presse-fûts de la marque REXON type 80031A, 50a, permettant d'alimenter la conduite 56 en mélange eau + tensioactif d'abord, puis en émulsion ensuite, successivement stockés dans le réacteur 50b ;
- un réacteur inox 51, non agité, contenant de l'huile polydiméthylsiloxane dont la chaîne de polydiméthylsiloxane est bloquée à chacune de ses extrémités par un motif  $(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{SiO}_{1/2}$  et présentant une viscosité dynamique de 135000 mPa.s à 25° C, telle que mesurée à l'aide d'un viscosimètre BROOKFIELD selon les indications de la norme AFNOR NFT 76102; ce réacteur peut supporter une pression de 3 bars. Cette propriété permet de gaver la pompe 53 située en aval du réacteur 51 sur la conduite 57 ;
- une pompe volumétrique à engrenage de la marque MAAG type TX22, 52, permettant d'assurer un débit constant dans la conduite 56 malgré le débit pulsé délivré en entrée de ladite pompe à engrenages, le plateau presse-fûts étant équipé d'une pompe à piston ; la pression de refoulement maximale de la pompe 52 est de 20 bars ;
- une seconde pompe volumétrique à engrenage 53 de la marque MAAG type 22/13 présentant une pression de refoulement maximale de 16 bars ;
- une buse d'injection, non représentée, permettant l'introduction de l'huile dans la conduite 58 en sortie de la conduite 57 ;
- deux mélangeurs statiques montés en série 54 et 55, reliés par la conduite 59 de type Sulzer SMX DN50 et DN25.

**Etape 1**

44% d'eau et 56% d'un mélange de 15% d'eau et de 85% de tensioactif A sont prémélangés dans le réacteur 50b puis introduits à un débit de 10 kg/h dans la ligne 58, via la conduite 56 au moyen de la pompe 52 et du plateau presse-fûts 50a.

Parallèlement, l'huile silicone est introduite dans la conduite 58 à un débit de 14 kg/h, à partir du réacteur 51 via la conduite 57, au moyen d'une buse d'injection (non représentée) et par l'intermédiaire de la pompe 53.

Le débit total dans la conduite 58 est de 24 kg/h.

La conduite 58 débouche dans le mélangeur 54, lequel est relié au mélangeur 55 via la conduite 59. Du mélangeur 55, on récupère par la conduite 60 une émulsion huile dans eau à 59% en poids d'huile de silicone.

La distribution granulométrique de cette émulsion est caractérisée comme à l'exemple 3. Ses caractéristiques sont les suivantes :

- |    |                        |                      |
|----|------------------------|----------------------|
| 15 | - Diamètre de Sauter : | 0,41 $\mu\text{m}$   |
|    | - Diamètre médian :    | 0,48 $\mu\text{m}$   |
|    | - D(0,9)-D(0,1) :      | 2,53 $\mu\text{m}$ . |

**Etape 2**

L'émulsion récupérée au sortir de la conduite 60 est chargée dans le réacteur 50b.

Cette émulsion est introduite dans la conduite 58 avec un débit de 15 kg/h à partir du réacteur via la conduite 56 au moyen de la pompe 52. Simultanément, on introduit de l'huile silicone provenant du réacteur 51, dans la conduite 58, avec un débit de 15 kg/h.

Le débit total de liquide dans la conduite 58 est de 30 kg/h.

On récupère, en sortie du mélangeur 55, par la conduite 60, une émulsion de type huile dans eau à 79% en poids d'huile de silicone dont la distribution granulométrique présente les caractéristiques suivantes :

- |    |                        |                      |
|----|------------------------|----------------------|
| 30 | - Diamètre de Sauter : | 0,47 $\mu\text{m}$   |
|    | - Diamètre médian :    | 0,99 $\mu\text{m}$   |
|    | - D(0,9)-D(0,1) :      | 8,33 $\mu\text{m}$ . |

Cette émulsion est alors affinée de la façon suivante. Elle est d'abord chargée dans le réacteur 50b puis réintroduite, seule, dans la conduite 58 avec un débit de 30 l/h, afin de réduire la dispersité. L'émulsion résultante contient 79% en poids d'huile de silicone et diffère essentiellement de la précédente de par les caractéristiques de sa distribution granulométrique.

- Diamètre de Sauter : 0,43  $\mu\text{m}$
- Diamètre médian : 0,66  $\mu\text{m}$
- D(0,9)-D(0,1) : 1,54  $\mu\text{m}$ .

### 10 Etape 3

On opère à cette étape de la même façon qu'à l'étape 2, sinon que :

- le débit d'introduction de l'émulsion dans la conduite 58 est de 10 kg/h ;
- le débit d'introduction de l'huile silicone dans la conduite 58 est de 10 kg/h ;

- le débit total de liquide dans la conduite 58 est de 20 kg/h ;
- l'émulsion obtenue à la sortie du mélangeur 55 dans la conduite 60 n'est pas affinée.

Cette émulsion présente les caractéristiques suivantes :

- elle contient 90% en poids d'huile de silicone ;
- sa distribution granulométrique est la suivante :

- Diamètre de Sauter : 0,47  $\mu\text{m}$
- Diamètre médian : 0,79  $\mu\text{m}$
- D(0,9)-D(0,1) : 1,8  $\mu\text{m}$ .

### 25 EXEMPLE 5

#### Etape 1

Dans une cuve de 30 l, munie d'une agitation de type planétaire et refroidie par circulation d'eau à 15° C dans la double enveloppe, on charge 1,5 kg d'un mélange de 15% d'eau et de 85% de tensioactif A et 1,2 kg d'eau. L'ensemble est maintenu sous agitation pendant 5 minutes (50 t/min) puis l'agitation est arrêtée. On charge alors en une seule fois 6,825 kg d'une huile polydiméthylsiloxane identique à celle utilisée à l'exemple 1 et on maintient l'ensemble du milieu sous

agitation (50 t/min) pendant 5 min en prenant garde à ce que la température ne dépasse pas 25° C.

### Etape 2

- 5 L'agitation est arrêtée et on charge à nouveau en une seule fois 6,825 kg de l'huile précédente utilisée à l'étape 1. Après chargement, l'ensemble est maintenu 5 minutes sous agitation (50 t/min). Pendant cette opération, la température est maintenue au-dessous de 25° C.

### 10 Etales 3 et 4

On procède exactement comme à l'étape 2 précédente (arrêt de l'agitation, chargement brusque de l'huile et redémarrage de l'agitation).

Les caractéristiques de l'émulsion obtenue à l'issue de chaque étape sont rapportées dans le tableau 3 suivant.

15

TABLEAU 3

Etape n°	Teneur en huile silicone (% en poids)	Diamètre de Sauter ( $\mu\text{m}$ )	Diamètre médian ( $\mu\text{m}$ )	D(0,9)-D(0,1) ( $\mu\text{m}$ )
1	71%	0,97	1,21	1,31
2	83%	0,66	0,74	0,79
3	88%	0,55	0,65	0,73
4	91%	0,4	0,48	0,73

### EXEMPLE COMPARATIF

20

On procède comme à l'exemple 4 sinon que :

- l'installation de la figure 3 comprend en outre un récipient de stockage de tensioactif A, une pompe volumétrique pour la circulation du mélange de 15% d'eau et de 85% de tensioactif A jusqu'à la conduite 58 ; et une conduite  
25 permettant d'acheminer le mélange de 15% d'eau et de 85% de tensioactif A jusqu'à ladite conduite 58 ;

- l'installation de la figure 3 est modifiée, les mélangeurs 54 et 55 étant remplacés par trois mélangeurs montés en série, à savoir un mélangeur de type Kenics constitués de 9 éléments Kenics DN35, un mélangeur de type Sulzer constitué de 12 éléments Sulzer SMX DN50 et un mélangeur de type Sulzer SMX DN25.

L'eau, le tensioactif et de l'huile polydiméthylsiloxane identique à celle de l'exemple 4 sont acheminés jusqu'à la conduite 58 par l'intermédiaire de conduites séparées. L'huile est introduite à l'entrée de la conduite 58 avec un débit de 24 kg/h. Le débit total dans cette conduite est de 27 kg/h, la proportion de tensioactif A dans la phase aqueuse étant de 62 %.

L'émulsion récupérée à la sortie des mélangeurs par la conduite 60 est une émulsion huile dans eau à 89 % en huile.

Les caractéristiques de la distribution granulométrique sont les suivantes :

Diamètre de Sauter : 2,81  $\mu\text{m}$

D(0,9)-D(0,1) : 2,89  $\mu\text{m}$ .



## REVENDEICATIONS

1. Procédé d'émulsification, sans broyage, d'un silicone dans l'eau en présence d'un tensioactif, à une température inférieure à 60° C et sous un cisaillement inférieur à 100 s<sup>-1</sup>, comprenant les étapes consistant à :
  - 5 a) préparer une émulsion primaire de type huile dans eau comprenant ledit tensioactif et ledit silicone sous un cisaillement inférieur à 100 s<sup>-1</sup> par addition d'une phase aqueuse à une phase huileuse comprenant ledit silicone, la proportion de phase huileuse dans l'émulsion primaire étant inférieure à la proportion maximale  $p_{\max}$  au-dessus de laquelle l'addition de la phase aqueuse à  
10 la phase huileuse ne permet pas la préparation d'une émulsion de type huile dans eau, et le rapport pondéral du tensioactif à l'eau dans l'émulsion primaire étant tel qu'un mélange dans ce même rapport de l'eau et du tensioactif conduit à une phase organisée à l'exclusion d'une phase inverse ;
    - b) enrichir l'émulsion ainsi préparée par une phase huileuse  
15 d'enrichissement comprenant ledit silicone par mélange, sous un cisaillement inférieur à 100 s<sup>-1</sup>, de ladite émulsion à ladite phase huileuse d'enrichissement, la quantité de phase huileuse d'enrichissement étant inférieure à la quantité maximale au-dessus de laquelle l'addition de ladite émulsion à ladite phase  
huileuse ne permet pas la préparation d'une émulsion de type huile dans eau, ce  
20 par quoi on obtient une émulsion de type huile dans eau ; et
      - c) le cas échéant, répéter une ou plusieurs fois la mise en oeuvre de l'étape  
b) jusqu'à obtention de la concentration souhaitée en tensioactif et/ou en silicone dans l'émulsion finale ou/et jusqu'à obtention de la granulométrie souhaitée.
  - 25 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre à une température inférieure à 35° C, de préférence à une température comprise entre 15 et 35° C.
  3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en  
30 ce qu'à l'étape a) la phase aqueuse comprend ledit tensioactif.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'à l'étape a) l'addition de la phase aqueuse à la phase huileuse est réalisée en une seule fois en l'absence de cisaillement, le cisaillement étant engagé après achèvement de l'addition jusqu'à obtention de l'émulsion de type huile dans eau.

5

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport pondéral du tensioactif à l'eau dans l'émulsion primaire préparée à l'étape a) est tel qu'un mélange dans ce même rapport de l'eau et du tensioactif conduit à une phase lamellaire, à une phase micellaire ou à un mélange biphasique de phase lamellaire et de phase micellaire.

10

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit mélange conduit à une phase lamellaire ou à un mélange biphasique de phase lamellaire et de phase micellaire.

15

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la phase huileuse de l'étape a) présente une viscosité inférieure à 1000 mPa.s à 25° C, de préférence comprise entre 20 et 1000 mPa.s à 25° C.

20

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit mélange conduit à un mélange biphasique d'une phase lamellaire et d'une phase micellaire.

25

9. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la phase huileuse de l'étape a) présente une viscosité supérieure à 2000 mPa.s à 25° C, de préférence supérieure à 5000 mPa.s à 25° C.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit mélange conduit à une phase lamellaire.

30

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase huileuse d'enrichissement utilisée à l'étape b) a la même composition que la phase huileuse utilisée à l'étape a) pour la préparation de l'émulsion primaire.

5

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase huileuse utilisée à l'étape a) est constituée d'un ou plusieurs silicones.

10 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'émulsion primaire préparée à l'étape a) comprend plus de 15% en poids de phase huileuse, de préférence plus de 30% en poids.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
15 caractérisé en ce qu'à l'étape b) la quantité de phase huileuse d'enrichissement utilisée représente de 25 à 100% de la quantité de phase huileuse présente dans l'émulsion à enrichir, de préférence de 75 à 100%.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
20 caractérisé en ce que l'enrichissement est réalisé, à l'étape b), par addition, en une seule fois et en l'absence de cisaillement, de la phase huileuse d'enrichissement à l'émulsion, le cisaillement étant engagé après achèvement de l'addition jusqu'à obtention de l'émulsion de type huile dans eau.

25 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 et 11 à 15, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape de dilution de l'émulsion obtenue par addition d'une phase aqueuse de dilution.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
30 caractérisé en ce qu'il est réalisé en continu.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le silicone est choisi parmi les huiles  $\alpha,\omega$ -bis(triméthyl)polydiméthylsiloxanes ; les gommes  $\alpha,\omega$ -bis(triméthyl)-polydiméthylsiloxanes ; les huiles  $\alpha,\omega$ -bis(hydroxy)polydiméthylsiloxanes ; les  
5 gommes  $\alpha,\omega$ -bis(hydroxy)polydiméthylsiloxanes ; les résines polyméthylsiloxanes hydroxylées de type DT ; les résines polyméthylsiloxanes hydroxylées de type MDT ; et leurs mélanges.
19. Emulsion de type huile dans eau, pouvant être obtenue par mise en oeuvre  
10 d'un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant un ou plusieurs constituants thermosensibles.

15

20

25

30

1/2

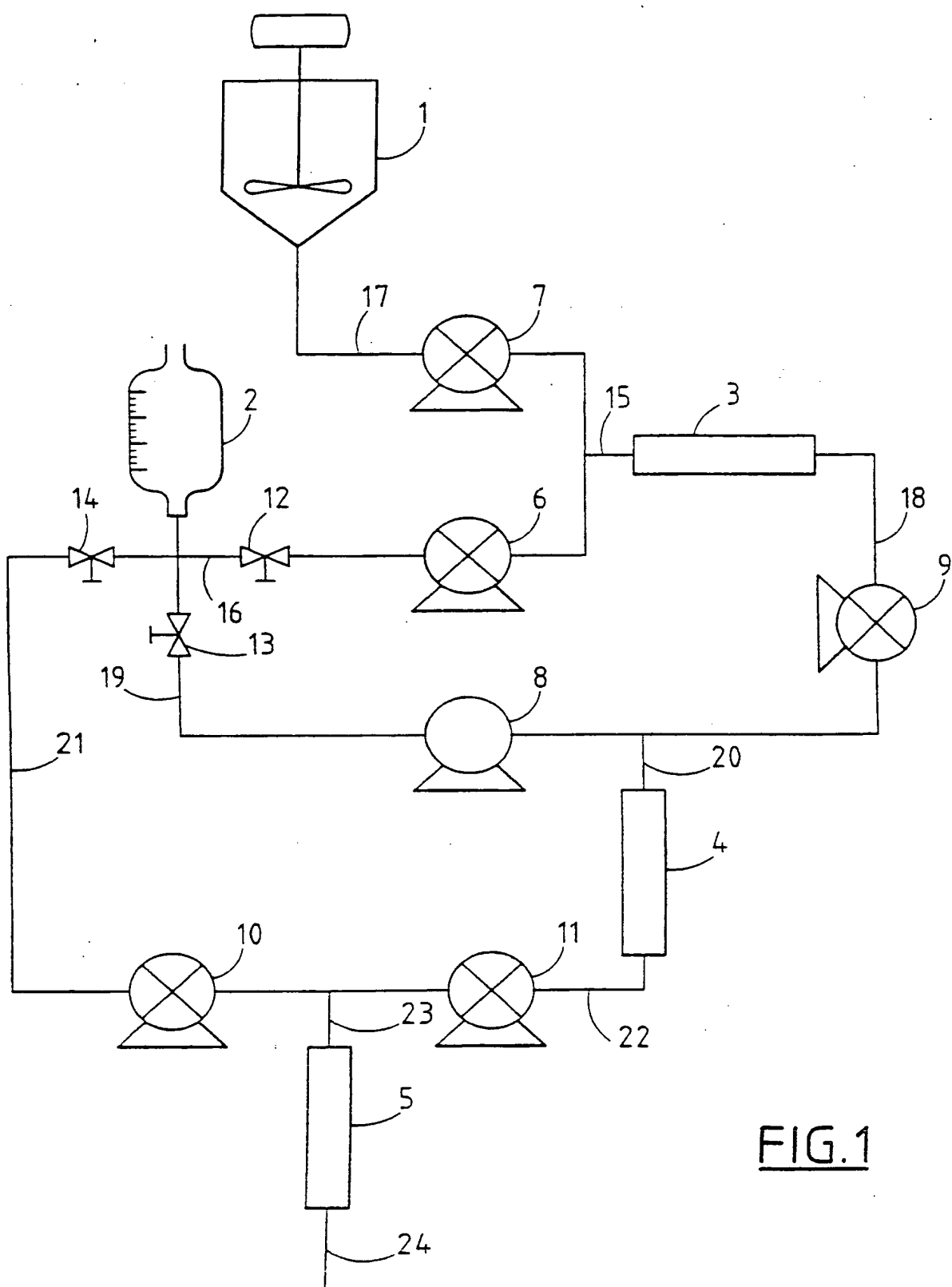
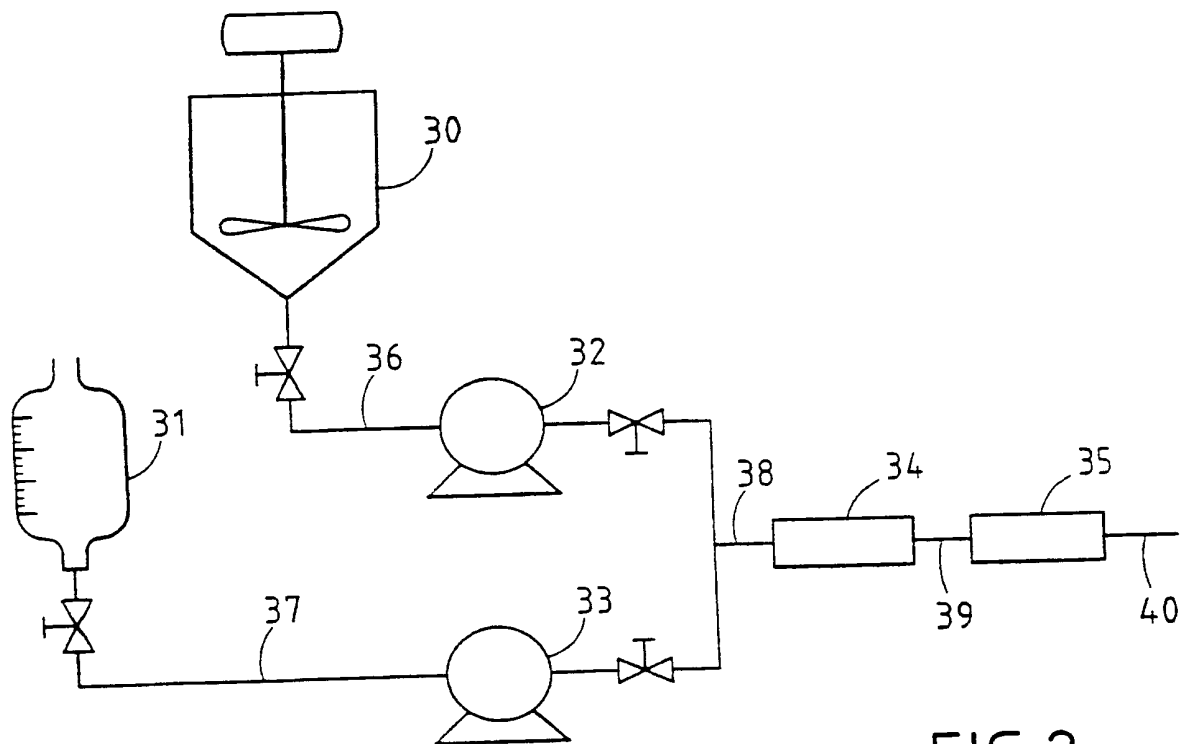
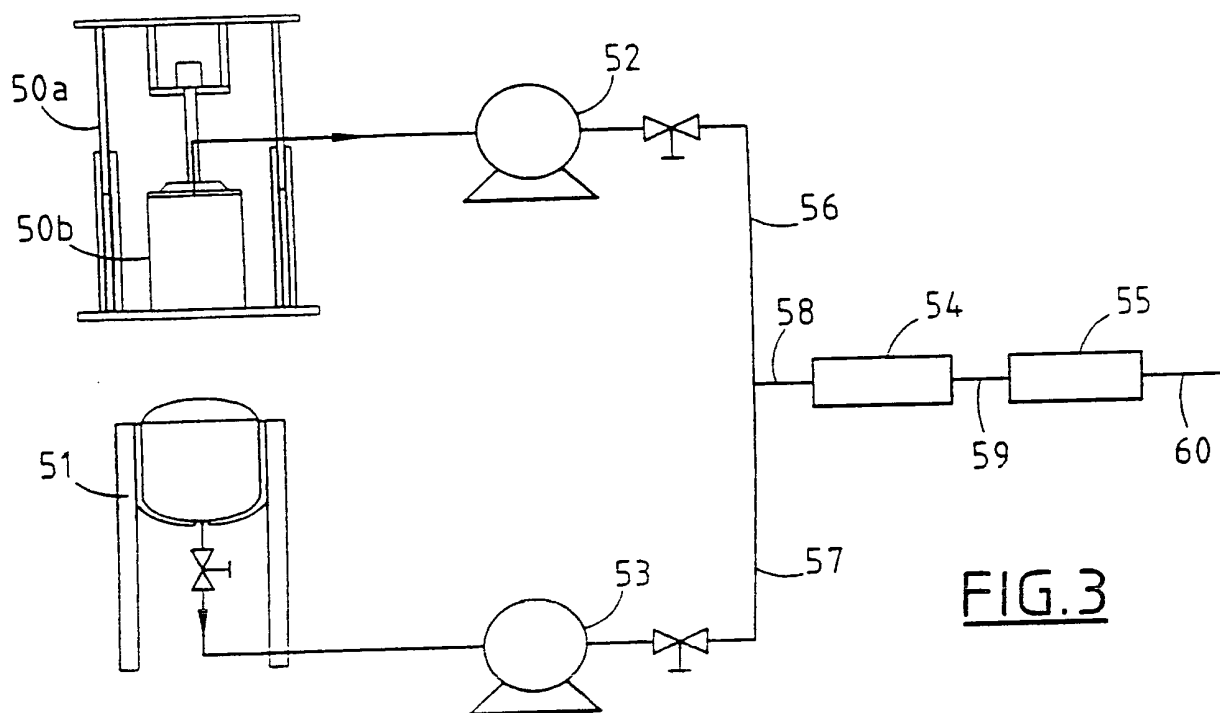


FIG. 1

2/2

FIG. 2FIG. 3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 00/02338

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08J3/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 333 562 A (PFERSEE CHEM FAB) 1 July 1977 (1977-07-01) claims 1-6 page 4, line 4 - line 19 page 5, line 17 - line 27 page 5, line 28 - page 6, line 25 page 6, line 39 - page 7, line 32 examples 1-6	1-14, 16-19
X	FR 2 697 025 A (RHONE POULENC CHIMIE) 22 April 1994 (1994-04-22) claims 1-12 example 1	19
X	EP 0 771 629 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 7 May 1997 (1997-05-07) claims 1-8A	19

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 November 2000

Date of mailing of the international search report

21/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hallemeesch, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/02338

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2333562 A	01-07-1977	DE 2555048 A	30-06-1977
		AR 214624 A	13-07-1979
		AU 2023276 A	08-06-1978
		BR 7608099 A	22-11-1977
		CH 615600 A	15-02-1980
		GB 1523678 A	06-09-1978
		JP 52069871 A	10-06-1977
		MX 4234 E	19-02-1982
		ZA 7607227 A	30-11-1977
FR 2697025 A	22-04-1994	AT 167885 T	15-07-1998
		DE 69319441 D	06-08-1998
		DE 69319441 T	07-01-1999
		DK 665861 T	19-10-1998
		EP 0665861 A	09-08-1995
		ES 2118262 T	16-09-1998
		WO 9409058 A	28-04-1994
		GR 3027767 T	30-11-1998
		JP 8504844 T	28-05-1996
		US 6037407 A	14-03-2000
		US 5763505 A	09-06-1998
EP 0771629 A	07-05-1997	JP 9124797 A	13-05-1997
		BR 9605395 A	28-07-1998
		CA 2189196 A	02-05-1997
		US 5942574 A	24-08-1999
		US 5806975 A	15-09-1998



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/02338

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C08J3/03

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou a la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 333 562 A (PFERSEE CHEM FAB) 1 juillet 1977 (1977-07-01) revendications 1-6. page 4, ligne 4 - ligne 19 page 5, ligne 17 - ligne 27 page 5, ligne 28 -page 6, ligne 25 page 6, ligne 39 -page 7, ligne 32 exemples 1-6	1-14, 16-19
X	FR 2 697 025 A (RHONE POULENC CHIMIE) 22 avril 1994 (1994-04-22) revendications 1-12 exemple 1	19
X	EP 0 771 629 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 7 mai 1997 (1997-05-07) revendications 1-8A	19

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/11/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autonome

Hallemeesch, A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/02338

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2333562 A	01-07-1977	DE 2555048 A	30-06-1977
		AR 214624 A	13-07-1979
		AU 2023276 A	08-06-1978
		BR 7608099 A	22-11-1977
		CH 615600 A	15-02-1980
		GB 1523678 A	06-09-1978
		JP 52069871 A	10-06-1977
		MX 4234 E	19-02-1982
		ZA 7607227 A	30-11-1977
FR 2697025 A	22-04-1994	AT 167885 T	15-07-1998
		DE 69319441 D	06-08-1998
		DE 69319441 T	07-01-1999
		DK 665861 T	19-10-1998
		EP 0665861 A	09-08-1995
		ES 2118262 T	16-09-1998
		WO 9409058 A	28-04-1994
		GR 3027767 T	30-11-1998
		JP 8504844 T	28-05-1996
		US 6037407 A	14-03-2000
		US 5763505 A	09-06-1998
EP 0771629 A	07-05-1997	JP 9124797 A	13-05-1997
		BR 9605395 A	28-07-1998
		CA 2189196 A	02-05-1997
		US 5942574 A	24-08-1999
		US 5806975 A	15-09-1998